Zur katalytischen Hydrierung von Fettsäuren, hier insbesondere zu Alkoholen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Hermann Prückner
aus Hof

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

21/42

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Pummerer.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. M. Busch.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Es ist bekannt, daß durch katalytische Vermittlung verschiedener Elemente des periodischen Systems, wie z. B. Nickel, Platin oder Palladium u. a. m. Wasserstoff an ungesättigte Fettsäuren angelagert werden kann. Andererseits aber ist es nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß die nämlichen Katalysatoren, die eine Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung(en) der Fettsäuren bewirken, unter veränderten Versuchsbedingungen auch eine Abspaltung von Wasserstoff hervorrufen, somit also ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren schaffen können.

In der Literatur ist nahezu nichts an brauchbaren Mitteilungen über Dehydrierungsversuche an Fettsäuren vorhanden.

Bei der katalytischen Druckhydrierung von Rizinusöl beobachtete A. Brochet (Bull. soc. chim. 4. 1923, S. 626) erhebliche Druckschwangungen des Manometers und glaubt, diese Erscheinung einer wechselweisen Hydrierungs- und Dehydrierungswirkung zuschreiben zu können. Weiterhin stellte er fest, daß bei der Erhitzung von Hydroricinusöl auf 150—330° in Gegenwart von Katalysatoren sich Wasserstoff entwickelte. Dieser Vorgang kann jedoch nicht, wie Brochet ihn bezeichnet, als Dehydrierung aufgefaßt werden, sondern er stellt eine Krackung dar. Das erhaltene Endprodukt kann von ihm nicht als Rizinusöl identifiziert werden und das bei der Operation entstehende Gas besteht nach seinen Angaben nicht nur aus Wasserstoff, sondern auch aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen.

Interessant ist die Beobachtung W. Normann's (Chem. Umschau 1923, S. 3), daß bei der Hydrierung eines Baumwollsamenöles sich die Jodzahl bei 250° plötzlich erhöhte und dann wieder sank. Er sucht den Grund der

Schwierigkeit der Härtung des Öles bis zur Jodzahl 0 durch die Bildung von Iso-Ölsäuren zu erklären, die durch Dehydrierung der bei der Hydrierung entstandenen gesättigten Säuren entstehen.

Auch K. H. Bauer, J. Mitsotakis (Chem. Umschau 1928, S. 137) und H. P. Kaufmann, E. Hausen-Schmidt (B. 60, S. 50) berichten über Entstehung von Iso-Ölsäuren und mehrfach ungesättigten Säuren bei der Härtung von ungesättigten Ölen.

Nach einem amerikanischen Patent von Harald A. Levey (United States Patent Office 1374589) soll man mit Hilfe von Katalysatoren Fettsäuren und deren Glyceride dehydrieren können. Levey will z. B. aus Perillaöl ein besser trocknendes Öl erhalten haben, indem er das Öl mit der Jodzahl 190 bis zur Jodzahl 90 hydrierte und dann wieder bis zur Jodzahl 140 dehydrierte. Die Ursache dieser Erscheinung schreibt er einer Verschiebung der Stellung der Doppelbindungen zu, die durch die Hydrierung und Dehydrierung erfolgen soll. Einen Nachweis dafür, daß das Produkt nach der Dehydrierung auch tatsächlich noch aus Fettsäureglycerid bestand, und nicht etwa z. T. aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, daß also eine Krackung eingetreten war, hat er leider nicht erbracht.

Die japanischen Forscher G. Kita, T. Mazume und K. Kino (Chem. Umschau 1924, S. 165) versuchten Stearinsäure katalytisch zu dehydrieren, was zu keinem Erfolg führte. Bei einem Versuch mit Fischöl glauben sie eine Dehydrierung feststellen zu können. Die Erhöhung der Jodzahl ist jedoch so gering, daß ein tatsächlicher Nachweis hierdurch nicht geliefert ist.

Tsuneo Suzuki und Torao Kurita (C. 1929 I. 1675) wollten Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, sowie deren Ester bei 200—300° unter vermindertem Druck in Gegenwart von Metallkatalysatoren dehydrieren, konnten aber keinerlei Wasserstoffabspaltung feststellen.

A. Markmann und W. Wassiljew (C. 1929 I. 166) beobachteten bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl bei 300° eine starke Abnahme des Titers (Erstarrungspunkt), was sie als Dehydrierung auslegen. Wahrscheinlich lag

auch hier eine Krackung vor, zudem die Genannten selbst eine pyrogenetische Zersetzung feststellten.

A. E. Bianchi und G. Quadabassi behaupten in einem englischen Patent (E. P. 278041; C. 1928 I. 616) mit Magnesium und Eisenoxyden als Katalysatoren bei 400° Öle dehydrieren zu können. Auch bei dieser Versuchsanordnung ist eine Krackung unvermeidlich.

Die J. G. Farbenindustrie A.G. besitzt ein französisches Patent (F. P. 629838; C. 1928 I. 868), nach dem sie durch Überleiten von Ölen über Katalysatoren, wie Zinksulfid, Kohle, Bimsstein oder Aluminiumoxyd bei 400—800° mit oder ohne Wasserstoffdruck eine Dehydrierung bewirken will. Zweifellos liegt hier eine katalytische Druckkrakkung vor.

Dies sind die einzigen Mitteilungen über Dehydrierungsversuche an aliphatischen Carboxylverbindungen.

Es war nun zunächst meine Aufgabe, Versuchsbedingungen und Katalysatoren zu finden, die es ermöglichen, Fettsäuren bezw. deren Glyceride oder Ester durch katalytische Dehydrierung in ein- und mehrfach ungesättigte Fettsäuren bezw. deren Glyceride oder Ester zu verwandeln.

Es lag die Vermutung nahe, daß in einer einfach ungesättigten Fettsäure, in der die Symmetrie der Bindungen durch eine Doppelbindung gestört ist, die der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatome den Wasserstoff lockerer gebunden halten, als in gesättigten Fettsäuren, da sich von der Doppelbindung aus gewissermaßen eine Valenzbeanspruchung gegenüber den nächstliegenden Kohlenstoffatomen geltend macht. Als Ausgangsmaterial für die katalytische Wasserstoffabspaltung wurde daher die Ölsäure als einfach ungesättigte Säure der Formel:

$$C_{18}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$$

für geeignet erachtet. Mit ihr wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt (Tabelle I).

Weiterhin war zu erwarten, daß durch Katalysatoren, die die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen vermitteln, auch eine Wasserstoffabspaltung zu erreichen sei. Als Katalysatoren kamen daher zunächst

die bekannten Hydrierungs- und Härtungsmetalle, wie Nickel, Kupfer, Aluminium, Platin und Palladium zur Anwendung, die in feiner Verteilung auf Trägersubstanzen niedergeschlagen und reduziert wurden. Als Trägersubstanzen dienten Tonscherben, feinfasriger Asbest, Bimsstein und Kohle. Die Reaktionen wurden in hochschmelzenden Glasröhren in einem Verbrennungsofen mit Gasheizung durchgeführt. Erforderlich erschien es, die Versuchstemperatur über die Hydrierungstemperatur zu erhöhen und unter der Temperatur zu halten, bei der schon eine Krackung eintritt. Nun beschleunigen Katalysatoren natürlich nicht nur die Wasserstoffanlagerung und die evtl. Abspaltung des Wasserstoffs, sondern sie erniedrigen auch die Zersetzungstemperatur z. B. der Ölsäure ganz erheblich. Und zwar wird nicht nur die Carboxylgruppe abgespalten, was eine Erniedrigung der Säurezahl anzeigt, sondern unter gewissen Versuchsbedingungen wird das ganze Molekül auseinandergespalten (B. M. Marks, H. C. Howard jr.: C. 1928. II. 1666.) Es tritt eine tiefgreifende Zersetzung ein, wobei leicht brennbare Gase und niedrig siedende, teilweise auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe resultieren. Es galt also, Katalysatoren zu finden und darzustellen, deren Wirkungsweise sich so selektiv gestaltet, daß sie bei geeigneter Temperatur die, wie oben erwähnt, naturgemäß über der Hydrierungstemperatur liegt, sehr wohl die Abspaltung von Wasserstoff katalysieren, aber keinesfalls eine Zersetzung begünstigen. Das Molekül muß, mit Ausnahme des abzuspaltenden Wasserstoffs, unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Um die Zersetzungstendenz der Fettsäure nach Möglichkeit zu verringern, wurde die Überleitung der Substanz über den Katalysator im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom vorgenommen. Bei den Versuchen 51—75 der Tabelle I wurde in Gasgemischen von Stickstoff und Luft, sowie Sauerstoff und Luft, aber auch in Luft- oder Sauerstoff-Atmosphäre allein gearbeitet. Bei einigen Versuchen sank die Jodzahl der Ölsäure, die anfänglich 90,15 betrug, bei anderen stieg sie bisweilen sehr beträchtlich, wie z. B. in den Versuchen 18, 20 und 80. Gleichzeitig zeigte sich aber eine deutliche Vergasung, die z. B. in Versuch 20 so groß war, daß aus wenigen ccm

Ölsäure mehrere Liter brennbares Gas entstanden, neben wenig Katalysat, ja in Versuch 19 sogar alles vergaste. Bei allen diesen Versuchen überzogen sich die Katalysatoren allmählich mit einer braunschwarzen Koks- und Harzschicht aus den Fragmenten zerfallener Molekeln, was natürlich eine Inaktivierung der Katalysatoren zur Folge hatte. Die festgestellte Erhöhung der Jodzahl wird durch die Entstehung von Doppelbindungen bedingt, mit der jedoch ein Zerfall des Moleküls verbunden ist, was durch die schon erwähnetn Nebenerscheinungen der Vergasung, Harz- und Koksbildung, sowie durch Auftreten leicht brennbarer Kohlenwasserstoffe und von Wasser (Versuche 71, 83) zum Ausdruck kommt. Die erhaltenen Katalysate sind teils flüssig, teils halb oder ganz fest, alle sind sie mehr oder weniger dunkel gefärbt, was gleichfalls schon ein Anzeichen von Zersetzung ist. Durch Abspaltung der Carboxylgruppe, bezw. Zerreißung des Moleküls, enthalten sie zu einem gewissen Prozentsatz unverseifbare Substanz. So wurde z. B. das Katalysat von Versuch 80 mit der Jodzahl 116, nach der im praktischen Teil aufgeführten Methode in Verseifbares und Unverseifbares getrennt und gefunden, daß neben 92,49% Verseifbarem 7,4% Unverseifbares vorhanden war. Die auf diese Weise isolierte verseifbare Substanz hat die Jodzahl 85,27, ein deutlicher Beweis dafür, daß die hohe Jodzahl von 116 lediglich durch das Unverseifbare bestimmt wird, das teilweise aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht.

Als Fettsäure mit niedrigerem Molekulargewicht wurde in den Versuchen 89—91 Buttersäure verwendet. Doch zeigten sich hier bereits bei Temperaturen von 170—180° Zersetzungserscheinungen (Gasentwicklung) Tabelle II.

Auch die Verwendung von Sonnenblumenöl (Tabelle III) führte unter Gasentwicklung zur Krackung. Die Katalysate sind ganz oder teilweise erstarrt.

Selen, Schwefel und Zink sollen für die Abspaltung von Wasserstoff gute spezifische Katalysatoren sein. So berichtet z. B. Vesterberg (B. 36. S. 4200), bei der Dehydrierung von Abietinsäure mit Schwefel die Bildung von Reten festgestellt zu haben. Noch bessere Ausbeuten an Reten haben O. Diels und A. Karstens (B. 60. S. 2323) durch Benutzung von Selen als Katalysator erhalten.

In einem Patent der J. G. Farbenindustrie A.G. (D.R.P. 461 705/12^0, 27) werden Metallselenide und Metallsulfide als Katalysatoren für die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden genannt.

Es wurden nun (Versuch 112—121) Untersuchungen angestellt, über die Einwirkung von Selen, Schwefel und Zink bei erhöhten Temperaturen, auf Stearinsäure und Ölsäure, sowie Ester der Ölsäure, indem sie längere Zeit miteinander erhitzt bezw. der Ester über den Katalysator geleitet wurden. Daß auch Ester verwendet wurden, hat seine Begründung in der wohlberechtigten Vermutung, daß die Seifenbildung der Fettsäure mit dem katalytischen Metall einen ungünstigen Einfluß auf die Brauchbarkeit des Katalysators ausübt. [Lush und Bolten (E.P. 162382 v. 27.1.20; C. 1921 IV. 371) gingen deshalb bei der Härtung von Fettsäuren von deren Mono- und Diglyceriden aus.] Weiterhin war für die Verwendung von Estern maßgebend die Erkenntnis, daß die ungeschützte Carboxylgruppe bei höherer Temperatur naturgemäß zuerst angegriffen wird und ihr Sauerstoff dann eine weitere pyrogenetische Zersetzung des Moleküls begünstigt. Durch Veresterung der Fettsäure suchte ich die Carboxylgruppe zu schützen. Die Versuche 112—121 zeigen, daß die Einwirkung von Selen, Schwefel und Zink bei höheren Temperaturen und in dieser Versuchsanordnung dennoch eine Zersetzung der Fettsäuremoleküle hervorruft, die zwar ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aber keine ungesättigten Fettsäuren liefert.

Es wurde weiterhin der Versuch (Versuch 122) unternommen, einen Ölsäure-Äthylester bis zur Jodzahl 0 vollkommen zu hydrieren und dann durch allmähliche Erhöhung der Temperatur eine Wiederabspaltung von Wasserstoff zu bewirken. Im Prinzip ähnelte der Gedankengang dieses Versuchs der in dem amerikanischen Patent von H. A. Levey (loc. cit.) angeführten Hydrierung und Dehydrierung von Perillaöl. Nun ist es ja eine bekannte Tatsache, daß kleine Jodzahlen sich bei der Hydrierung nur schwer vollständig beseitigen lassen, was man auf die vorübergehende Bildung von ungesättigten Isosäuren zurückführt. So blieb auch bei dieser Hydrierung eine kleine Jodzahl längere Zeit unverändert bestehen.

Es mußte deshalb die Temperatur von 200—250° schließlich auf 280° erhöht werden, bis die Jodzahl 0 einwandfrei erreicht war. Während dieser Temperatursteigerung wurde nun beobachtet, daß bei 200° die Jodzahl vorübergehend anstieg, um bald darauf wieder zu fallen. Es ist dies eine analoge Erscheinung, wie sie W. Normann bei der Hydrierung von Baumwollsamenöl beobachtete (Chem. Umschau 1923, S. 3). Nachdem die Jodzahl 0 erreicht war, wurde es für günstig erachtet, den Wasserstoffstrom und zugleich die mechanische Rührung durch einen kräftigen Stickstoffstrom zu ersetzen. Allmählich war nun das anwachsende Auftreten einer Säurezahl zu bemerken, was auf eine Abspaltung der Fettsäure aus dem Ester deutete. Bei 352° trat dann ein Zerfall des Moleküls ein, wie aus der großen Erniedrigung der Verseifungszahl und beginnender Vergasung zu ersehen ist. Die Jodzahl ist erfahrungsgemäß auf ungesättigte Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Es wurde nunmehr versucht, durch Anwendung von hohen Drucken die Zersetzung des Fettsäuremoleküls in mehrere Moleküle zu verhindern. In den Versuchen 123—131 wurden Stearinsäure, stearinsaures Natrium und laurinsaures Natrium in Gegenwart von Katalysatoren in einem Hochdruckrühr-Autoklaven unter hohen Druck eines indifferenten Gases, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff, gesetzt und unter Erhitzen auf Temperaturen um 300° mehrere Stunden mechanisch gerührt. Als Katalysatoren wurden ein Gemisch von Kadmiumselenid und Kadmiumsulfid, ferner metallisches Selen in grauer Modifikation und kolloidale Selenlösungen verwendet. Da es sich herausstellte, daß die Reaktionsprodukte leider auch bei dieser Versuchsanordnung nicht nur aus Fettsäure bestanden, sondern auch unverseifbare Substanz enthielten, so mußten die Produkte jeweils mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und nach der Äthermethode in Verseifbares und Unverseifbares getrennt werden.

Es zeigten sich nun bei Verwendung von metallischem Selen als Katalysator, insbesondere aber bei Verwendung von kolloidalemSelen in großer Verdünnung bei der Jodzahlbestimmung, deutliche Zeichen einer Jodanlagerung

durch die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Fettsäure. So hatte z. B. das Verseifbare der Versuche 126 und 130 Jodzahlen von 11,88, bezw. 11,03 und das von Versuch 129 sogar eine Jodzahl 48,56. Die Säurezahl des Verseifbaren entsprach immer ungefähr der Stearinsäure bezw. Laurinsäure. Leider waren die Ausbeuten aus den Reaktionsprodukten infolge der großen Verdünnung, in der die Versuche durchgeführt werden mußten, nur sehr klein und genügten lediglich zu den angeführten Untersuchungen. Durch Jodzahl und Säurezahl war jedoch eindeutig festgestellt worden, daß ein Teil der erhaltenen Fettsäure ungesättigt, daß also Wasserstoff abgespalten war. Das Unverseifbare, das im Gegensatz zum Verseifbaren meist halbfest oder flüssig blieb, war durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstanden und gleichfalls teilweise ungesättigt. So hatte z. B. das Unverseifbare von Versuch 127 die Jodzahl 44,46 und das von Versuch 131 die Jodzahl 37,43.

Ein Versuch mit Buttersäurebutylester (Versuch 132) und festem kolloidalen Selen ergab nur eine kleine Jodzahl von 3.30 und wurde die Reaktionsfähigkeit dieses Esters nicht weiter untersucht, da schon in früheren Versuchen (89—91) bei Verwendung der Fettsäure festgestellt wurde, daß die katalytische Zersetzungstemperatur für Buttersäure noch viel niedriger liegt, als für höhermolekulare Fettsäuren.

Die nun folgenden Versuche wurden mit Kokosfettsäure ausgeführt, also einem Gemisch von Fettsäuren, das in der Hauptsache aus Laurinsäure neben anderen gesättigten Fettsäuren mit 8—18 Kohlenstoffatomen und einem geringen Prozentsatz an ungesättigten Fettsäuren besteht. Eine Tabelle der ungefähren Zusammensetzung ist im praktischen Teil zu finden. Zunächst wurden zwei Versuche mit dem Kaliumsalz der Kokosfettsäure in wässriger Lösung unter hohem Wasserstoffdruck ausgeführt. Zur Anwendung kamen Nickel-Vanadin-Katalysatoren auf Bimsstein als Trägersubstanz. Das Verseifbare des Versuches 133 (Versuchstemperatur 320—324°) hatte die Jodzahl 29,45 bei gleichbleibender Säurezahl. Das Verseifbare des Versuches 134 (Versuchstemperatur 274—280°) hatte keine Jodzahl, es war also auch die ursprüngliche

kleine Jodzahl von 3,10 weghydriert worden. Bei der höheren Temperatur von Versuch 133 war demnach tatsächlich Wasserstoff abgespalten worden und teilweise ungesättigte Fettsäure entstanden.

Nun war es ja möglich, daß die wässrige Lösung als Versuchsmedium und die Kokosfettsäure in Form ihres Kaliumsalzes nicht gerade günstige Versuchsbedingungen für die katalytische Wasserstoffabspaltung vorstellten. Es wurden deshalb die nun folgenden Versuche mit dem Äthylester der Kokosfettsäure ausgeführt. In Versuch 136 wurden Kokosfettsäureäthylester und ein Nickelkatalysator auf Bimssteinträger verwendet. Die unverseifbare Substanz aus diesem Versuch erregte durch ihre große Quantität Beachtung. Sie wurde deshalb destilliert und ganz willkürlich auf ihre Sulfonierbarkeit geprüft. Einige Tropfen des Produktes wurden unter guter Kühlung mit Chlorsulfonsäure versetzt und dann in Wasser gegossen. Überraschenderweise war das Sulfonat restlos und klar in Wasser löslich und zeigte stark schäumende Eigenschaften. Eine Bestimmung der Hydroxylzahl ergab den Wert 95,30. Da eine Esterzahl nicht vorhanden war, wurde die Hydroxylzahl zweifellos durch alkoholische Hydroxylgruppen hervorgerufen. Die veresterte Carboxylgruppe war unter Abspaltung des mit ihr veresterten Alkohols zur primären Alkoholgruppe reduziert worden, was eine Widerlegung der bisherigen Theorie darstellt, daß die Reaktionsmöglichkeit des katalytisch erregten Wasserstoffs auf die Kohlenstoffdoppelbindung und die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone beschränkt ist und die Carbonylgruppe und Estergruppe unversehrt läßt.

Schematisch ist der Reduktionsvorgang für den Laurinsäureäthylester folgender:

1. $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOCH_2 \cdot CH_3 + H_2 =$
   $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CHO + CH_3 CH_2 OH$
2. $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CHO + H_2 = CH_3\ (CH_2)_{10} \cdot CH_2OH$
3. $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2 OH + H_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_3 + H_2O$

1. Anlagerung von 1 Mol Wasserstoff an den Laurinsäureäthylester unter Bildung von Laurinaldehyd und Äthylalkohol.

2. Anlagerung eines weiteren Moleküls Wasserstoff an den Laurinaldehyd unter Bildung von Laurinalkohol.

3. Anlagerung eines dritten Mols Wasserstoff an den Laurinalkohol unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Dodekan.

Da im Reaktionsprodukt kein Äthylalkohol zu finden war, so ist es sehr wahrscheinlich, daß der abgespaltene Äthylalkohol zum Kohlenwasserstoff, zu Äthan reduziert, vielleicht sogar teilweise zum Methan abgebaut wurde. Sehr wohl denkbar wäre es auch, daß der Reaktionsweg der Alkoholbildung, wenigstens teilweise, über die Säuren führt nach folgendem Schema:

$$\text{I. } CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOCH_2 \cdot CH_3 + H_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH + C_2H_6$$

$$\text{II. } CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH + H_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CHO + H_2O$$

$$\text{III. } CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2OH$$

Mit fuchsinschwefliger Säure gab das Unverseifbare eine starke Aldehydreaktion. Es war also auch die Übergangsform von der Carboxyl- zur Alkoholgruppe, die Aldehydgruppe, vorhanden. Die Jodzahlbestimmung ergab den Wert 29,77. Demnach war entweder der Alkohol ganz oder teilweise ungesättigt, oder, was das Wahrscheinlichere ist, der nach Formel 3 als Nebenprodukt auftretende Kohlenwasserstoff enthielt Doppelbindungen gemäß seiner Entstehung durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol. Eine exakte Trennung von Alkohol, Aldehyd und Kohlenwasserstoff wurde im nächsten Versuch (Versuch 138) durchgeführt.

Die so überraschend eingetretene und bisher unbekannte katalytische Druckhydrierung von Fettsäureestern zu Fettalkoholen bildete, insbesondere wegen ihrer hohen technischen Bedeutung, im weiteren Verlauf meiner Arbeiten die Hauptaufgabe.

Ich war nun bestrebt, meine Versuchsbedingungen so selektiv zu gestalten, daß die katalytische Reduktion des Esters nicht bis zum Kohlenwasserstoff ging, sondern bei

dem Alkohol stehen blieb. Wesentlich hierfür erschien mir das Finden eines spezifischen Katalysators und insbesondere eine erhebliche Herabsetzung der Versuchstemperatur, die z. B. im Versuch 136 325—335° betragen hatte. Auch hielt ich eine kürzere Versuchsdauer und möglichst hohen Wasserstoffdruck für günstige Faktoren zur Erhöhung der Ausbeute an Alkohol. Denn ohne Zweifel verhindert hoher Druck die Vermehrung der Zahl der Moleküle somit die Krackung und die mit ihr verbundene Kohlenwasserstoffbildung. Andererseits kann aber auch die niedrigere Reduktionstemperatur durch hohe Wasserstoffkonzentration, somit hohen Wasserstoffdruck kompensiert werden.

Als Katalysator wurde in Versuch 138 Platin auf Kohle als Trägersubstanz verwendet. Die Versuchstemperatur wurde auf 251—255° herabgesetzt. Das unverseifbare Reaktionsprodukt hatte keine Jodzahl, zeigte Aldehydreaktion und ergab eine Hydroxylzahl von 102,25. Es war sehr gut sulfonierbar. Der vorhandene Aldehyd wurde mit conc. Bisultfitlösung herausgeschüttelt und seine Menge als sehr gering quantitativ bestimmt. Um den Prozentsatz des Unverseifbaren an Alkohol und Kohlenwasserstoff festzustellen, wurde in einer Probe der Alkohol mit Permanganat zur Säure oxydiert, verseift und quantitativ von dem unverseifbaren Kohlenwasserstoff getrennt. Aus 5,0343 g angewendeter unverseifbarer Substanz wurden 1,7010 g = 33,79% verseifbare Fettsäure und 3,0441 g = 60,47% unverseifbarer Kohlenwasserstoff bei dieser Oxydation erhalten. Es bestanden also bereits bei diesem Versuch fast 34% des Unverseifbaren aus Alkohol. Die Säurezahl 258,2 der isolierten Fettsäure stimmte annähernd auf die Laurinsäure. Es ist zu bedenken, daß nicht reiner Laurinsäureester, sondern ein Gemisch von Fettsäureestern als Ausgangsmaterial benutzt wurde, das in der Hauptsache Laurinsäureester neben wenig Kaprin- und Myristinsäureester und Spuren der übrigen im Kokosester vorhandenen Fettsäureester enthielt. Zum Vergleich seien die theoretischen Säurezahlen der Fettsäuren, die Siedepunkte der Fettsäureester, sowie die Hydroxylzahlen und Siedepunkte der Fettalkohole C_{10}, C_{12} und C_{14} angegeben.

Fettsäure:	Säurezahl	Fettsäureester: Kp.	Fettalkohol:	H.Z.:	Kp.
C_{10}	325,86	243—245°		355,1	231°
C_{12}	280,23	269°		301,65	255/9
C_{14}	245,81	295°		262,19	167° b. 15 mm

Es war nun von besonderem Interesse, den Beweis zu erbringen, daß bei höherer als in diesem Versuch angewandter Temperatur tatsächlich die Tendenz der Bildung von Kohlenwasserstoff zum Nachteil der Ausbeute an Alkohol vorherrscht. In Versuch 139 mit dem gleichen Platin-Kohle-Katalysator, der in Versuch 138 zur Anwendung kam, wurde daher die Temperatur auf 270—276° erhöht, gleichzeitig wurde die Versuchsdauer um 3½ Stunden verlängert. Das Resultat war, daß zwar die Menge des Unverseifbaren prozentual größer, daß aber andererseits die Hydroxylzahl auf 51,50 gesunken war. Damit war erwiesen, daß bei höherer Temperatur die Hydrierung nicht beim Alkohol stehen bleibt, sondern bis zum Kohlenwasserstoff fortgeführt wird.

In Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf die selektive Gestaltung des Hydrierungsprozesses wurde nun im nächsten Versuch (Versuch 140) eine Reaktionstemperatur von 230—232° gewählt, was auch von Erfolg war, denn die Hydroxylzahl stieg auf 145,02. Außerdem war kein Aldehyd nachzuweisen, was gleichfalls ein Fortschritt war. Allerdings sank hierbei die Ausbeute. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur hielt ich für unmöglich, da sich proportional dazu die Ausbeute verringern und diese zu einer Untersuchung dann nicht mehr ausreichen würde. Es war also ein anderer Faktor der Versuchsanordnung zu ändern, um eine weitere Erhöhung der Hydroxylzahl zu erreichen. Und das mußte meiner Meinung nach durch Verwendung eines noch spezifischer wirkenden Katalysators möglich sein.

Nun ist es ja bekannt, daß Kombinationen von mehreren Katalysatormetallen sehr oft eine höhere Wirksamkeit entfalten, als die einzelnen Elemente für sich allein. Folglich stellte ich für die beiden letzten Versuche (Versuche 158 u. 160) einen Katalysator her, der aus Palla-

dium, Osmium, Vanadin und Nickel auf Kohle als Trägersubstanz bestand. Von der Kombination dieser 4 Elemente, von denen jedes einzelne schon ein ausgezeichneter Hydrierungskatalysator ist, erwartete ich eine gesteigerte katalytische Einwirkung. Der Versuch 158 mißlang leider teilweise dadurch, daß der als Lösungsmittel verwendete Äthylalkohol unvorhergesehenerweise mit in die Reaktion eintrat und diese erheblich störte. Es entstand eine größere Menge eines unverseifbaren, leicht siedenden (wahrscheinlich Kondensations-) Produktes, das mit fuchsinschwefliger Säure starke Aldehydreaktion zeigte. Der übrig gebliebene geringe Rest hatte die Hydroxylzahl 133,11.

In Verwertung der gesammelten Erfahrungen behandelte ich nun bei Versuch 160 den Kokosfettsäureäthylester ohne Lösungsmittel bei möglichst tief gehaltener Temperatur unter dem höchsten mir zur Verfügung stehenden Wasserstoffdruck mit dem oben genannten kombinierten Katalysator. Tatsächlich trat auch eine weitere beträchtliche Erhöhung der Hydroxylzahl ein. Die Ausbeute an Unverseifbarem war zwar nicht groß, doch war die Hydroxylzahl auf 221,01 gestiegen. Die Aldehydenreaktion war negativ, die Jodzahl = 0.

Um den Einfluß der Temperatur auf alkoholische Hydroxylgruppen zu studieren, wurde in den Versuchen 152 bis 154 reiner Laurinalkohol (Hydroxylzahl 310,23) mit und ohne Katalysator im Bombenofen auf höhere Temperaturen erhitzt. Während ohne Katalysator bis zu 300° keine wesentliche Veränderung des Alkohols festzustellen war, trat mit Katalysator schon bei 260° Vergasung und Erniedrigung der Hydroxylzahl ein. Mit Erhöhung der Temperatur stieg auch die Gasentwicklung und erniedrigte sich die Hydroxylzahl. Bei 300° war der Gasdruck im Bombenrohr außerordentlich stark und die Hydroxylzahl hatte nur mehr den Wert 149,72. Der Katalysator hatte also — bei Luftatmosphäre in der Versuchsröhre — eine zerstörende Wirkung bei der Erhöhung der Temperatur auf das Alkoholmolekül und dessen Hydroxylgruppe ausgeübt.

Das Endergebnis der Untersuchungen ist folgendes:

1. Die Abspaltung von Wasserstoff aus gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren gelingt nur mit Selen als Katalysator und da nur mit geringen Ausbeuten.

2. Die bisher unbekannte katalytische Hydrierung von Fettsäuren zu Alkohol gelingt, wenn man die veresterten Fettsäuren bei erhöhter Temperatur unter hohem Wasserstoffdruck in Gegenwart geeigneter Katalysatoren hy-

3. Erhitzt man Alkohole in Gegenwart von Katalysatoren auf höhere Temperaturen, so tritt teilweise Abspaltung der Hydroxylgruppe ein.

Praktischer Teil.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Darstellung von Katalysatoren 18

Ausführung der Versuche:

a) Dehydrierung von Fettsäuren 22

b) Hydrierung von Fettsäureestern zu Alkoholen 35

Verhalten von Laurinalkohol mit und ohne Katalysator bei höherer Temperatur 39

Analytische Methoden 40

Darstellung von Katalysatoren.

Katalysator B: 200 g erbsengroße Tonstückchen wurden mit einer Lösung von 35 g Aluminiumnitrat und 35 g Kupfernitrat in 100 ccm dest. Wasser vermengt, auf dem Wasserbad eingedampft, in eine Verbrennungsröhre gefüllt und bei dunkler Rotglut durch diese anfangs ein Stickstoff-, hierauf ein Luftstrom geleitet, in dem man dann auch erkalten ließ.

Katalysator C: Lang- und feinfasriger Asbest wurde in Königswasser gekocht, mit dest. Wasser gewaschen und ausgeglüht. 34 g des so vorbehandelten Asbestes wurden mit einer Lösung von 5 g Palladiumchlorür (= 3,0028 g Palladium) in ca. 20 ccm dest. Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, durchtränkt. Die Aufsaugung der Flüssigkeit wurde durch Stellen auf ein Wasserbad von mäßiger Temperatur beschleunigt. Hierauf wurden unter guter Kühlung 14 ccm Formaldehyd (40 Vol. %) und 20 g 50%ige Natronlauge zugegeben, die Reaktion durch Stellen auf ein Wasserbad von 60° vervollständigt und mit dest. Wasser gut ausgewaschen. Der Katalysator wurde im elektrischen Trockenschrank bei 110° getrocknet, in ein Verbrennungsrohr gefüllt und in der Kälte 2 Tage ein Sauerstoffstrom durch ihn geleitet.

Katalysator E: Die Darstellung war der des Katalysators C analog, lediglich die Behandlung mit Sauerstoff wurde statt in der Kälte bei Erwärmung vorgenommen, indem man den Katalysator 6 Stunden im Sauerstoffstrom auf 300° erhitzte.

Katalysator I: 100 g Gasadsorbtionskohle von Merck (2½ mm Ø) wurden mit einer Lösung von 4 g Palladiumchlorür (= 2,4021 g Palladium) in 100 ccm dest. Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, durchtränkt und die Aufsaugung durch zweistündiges Stellen auf ein Wasserbad von mäßiger Temperatur vervollständigt. Sodann wurden unter Eiskühlung 20 ccm For-

maldehyd (40 Vol. %) und 35 g 50%ige Natronlauge zugegeben, gut durchgeschüttelt und durch 2½ stündiges Stellen auf ein Wasserbad die Reaktion beendet. Nun wurde einmal mit dest. Wasser dekantiert und mit schwach essigsaurem, dann mit reinem dest. Wasser der Katalysator gut ausgewaschen, auf der Nutsche abgesaugt und einen Tag im Vacuumexsiccator über Chlorkalzium getrocknet.

Katalysator K: Lang- und feinfasriger Asbest wurde in Königswasser gekocht, mit dest. Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Der so präparierte Asbest wurde mit einer Lösung von 5 g Platinchlorid (= 2,896 g Platin) in 40 ccm dest. Wasser durchtränkt und die Aufsaugung durch zweistündiges Stellen auf ein Wasserbad von mäßiger Temperatur vervollständigt. Nach dem Erkalten wurden unter Eiskühlung 20 ccm Formaldehyd und 40 g 15%ige Natronlauge zugegeben und die Reaktion durch zweistündiges Stellen auf ein Wasserbad zu Ende geführt. Hierauf wurde reichlich dest. Wasser hinzugefügt, abgesaugt, in eine schwache Essigsäurelösung gebracht, wiederum abgesaugt und mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Der Katalsatoyr wurde im Trockenschrank bei 110° getrocknet und in einer Verbrennungsröhre im Luftstrom auf 130° erhitzt.

Katalysator L: 30 g lang- und feinfasriger Asbest wurden in Königswasser gekocht, mit dest. Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Der Asbest wurde mit einer Lösung von 5 g Platinchlorid (= 2,896 g Platin) in 30 ccm Wasser durchtränkt und ganz kurz auf ein Wasserbad von 60° gestellt. Hierauf wurden unter Eiskühlung 23 ccm Formaldehyd und 30 g 15%ige Natronlauge zugegeben und die Reduktion durch kurzes Stellen auf ein Wasserbad vervollständigt. Der Katalysator wurde auf der Nutsche mit dest. Wasser gewaschen, wobei eine geringe Menge Platin kolloidal durchs Filter ging. Der Katalysator wurde deshalb zunächst in eine ganz schwach essigsaure Lösung gebracht und dann mit dest. Wasser gut ausgewaschen. Vor Gebrauch wurde er im Vakuumexsiccator 45 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Katalysator S: 5 g metallisches graues Stangenselen wurden in Salpetersäure in der Wärme gelöst. Mit dieser Lösung wurde in Königswasser gereinigter, feinfasriger Asbest getränkt, mit Hydrazinhydrat reduziert und zunächst mit schwach essigsaurem, dann mit dest. Wasser gut ausgewaschen. Der Katalysator wurde kurze Zeit im Trockenschrank bei 110°, sodann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrochnet.

Katalysator T: Mit Königswasser gereinigter, feinfasriger Asbest wurde mit einer wässrigen Lösung von 10 g Natriumsulfid durchtränkt und im Trockenschrank getrocknet.

Katalysator U: Metallisches Selen in grauer Modifikation wurde in einer Reibschale fein gepulvert, und trokken aufbewahrt.

Katalysator V: Aus einer wässrigen Chlorzinklösung wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff als Zinksulfid gefällt, mit dest. Wasser rein gewaschen und im Trockenschrank bei 110°, dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Katalysator D': 5 g Platinchlorid (= 2,896 g Platin) wurden in 5 ccm Wasser gelöst, 7 ccm Formalin (40 Vol.%) zugesetzt und unter Kühlung eine Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser eingetragen. Nach ½ Stunde vervollständigte man auf einem Wasserbad von 55° die Reaktion. Dann wurde mit Wasser dekantiert, in einer schwach essigsauren Lösung durchgeschüttelt, mit dest. Wasser gut ausgewaschen, abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Katalysator W: Eine Mischung von Kadmiumselenid und Kadmiumsulfid, Kadmiumrot genannt.

Katalysator X: 10 g feingepulvertes, metallisches Selen wurden in 100 ccm konz. Salpetersäure in der Wärme gelöst und mit einer Lösung von 5 g Gummi arabicum in 100 ccm dest. Wasser vermischt. Mit Natronlauge wurde gerade alkalisch gemacht, hierauf 10 g Hydrazinhydrat und etwas verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Unter lebhaftem Schäumen ging die Reaktion vor sich, die man durch mäßiges Erwärmen vervollständigte. Mit dest. Wasser wurde die Flüssigkeitsmenge auf 1 Ltr. aufge-

füllt. Um einige Flocken von kolloidalem Selen und Gummi arabicum wieder zu lösen, wurde Sodalösung zugegeben und filtriert. Das Filtrat war eine blutrote, kolloidale Selenlösung, die man in einer Schweinsblase durch 48 stündige Dialyse gegen Wasser reinigte.

Katalysator L': Die Darstellung des Katalysators war die gleiche, wie die von Katalysator X, mit dem Unterschied, daß vor dem Filtrieren keine Soda zugegeben wurde.

Katalysator M': Die Darstellung des Katalysators war gleich der von Katalysator X, jedoch ohne Zugabe von Natronlauge, Salzsäure und Soda. Die Dialyse dauerte 4 Tage.

Katalysator Y: Katalysator M' wurde vorsichtig und langsam auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft und dann in einer Reibschale fein pulverisiert. Katalysator Y ist in Wasser löslich.

Katalysator B': Eine Lösung von 20 g Nickelnitrat „puriss. pro analysi" in wenig dest. Wasser wurde mit 20 g in kochendem dest. Wasser gewaschenem Bimsstein vermischt, erwärmt, die Salpetersäure abgeraucht und im Nickeltiegel ½ Stunde auf dunkle Rotglut erhitzt. Der Katalysator war frei von Nitrat. Er enthält Nickel als Sauerstoffverbindung und wurde während des Versuchs reduziert.

Katalysator C': 0,5 g Vanadin wurden in einer Reibschale fein verrieben, in konz. Salpetersäure in der Wärme gelöst und 15 g Nickelnitrat (= 3 g Ni) darein eingetragen. Mit dieser Lösung wurden 20 g Bimsstein getränkt, die Salpetersäure abgeraucht und im Nickeltiegel 10 Minuten auf dunkle Rotglut erhitzt.

Katalysator D': 5 g Platinchlorid (2,896 g Platin) wurden in 5 ccm dest. Wasser gelöst, 7 ccm 40 Vol.%iges Formalin zugesetzt und unter Kühlung eine Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser eingetragen. Nach ½ Stunde vervollständigte man auf einem Wasserbad von 55° die Reaktion, dekantierte mit Wasser und schüttelte in schwach essigsaurem dest. Wasser durch. Dann wurde abgesaugt, mit dest. Wasser gut ausgewaschen und der Katalysator im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Katalysator E': 100 g Carbo animalis „pro analysi" von Merck wurden in 300 ccm dest. Wasser aufgeschlämmt und eine Lösung von 5 g Platinchlorid (= 2,896 g Platin) in 5 ccm dest. Wasser und 16 ccm 40-volumprozentiges Formalin zugegeben. Hierauf wurde eine Lösung von 11 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser eingetragen, auf einem Wasserbade von 60° die Reaktion vervollständigt und mit schwach essigsaurem dest. Wasser durchgeschüttelt. Dann wurde abgesaugt, mit dest. Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Katalysator H': Es wurden gelöst: 25 g Nickelnitrat „puriss. cobaltfrei" von Merck (= 5 g Nickel) in dest. Wasser, 2 g Palladiumchlorür (= 1,215 g Palladium) in etwas Salzsäure enthaltendem dest. Wasser, 0,9 g metallisches Osmium durch Kochen mit Salpetersäure und 0,8 g metallisches Vanadin durch Kochen mit Königswasser. Die 4 Lösungen wurden miteinander vermischt, was ca. 1 Ltr. Gesamtflüssigkeit ergab und damit 100 g Carbo animalis „pro analysi" von Merck gut durchgeschüttelt, mit 25 ccm Hydrazinhydrat versetzt und 1 Stunde auf ein Wasserbad von 90° gestellt. Dann wurde auf einer Nutsche abgesaugt, wobei das Filtrat völlig klar und farblos war, der Katalysator mit viel dest. Wasser gewaschen und über Nacht im elektrischen Trockenschrank bei 110° getrocknet. Die Hälfte des Katalysators (50 g) wurde 1 Stunde bei 300° mit Wasserstoff behandelt.

Katalysator J': Die 2. Hälfte des unter Katalysator H' beschriebenen Katalysators wurde 4 Stunden bei 325 bis 330° im Wasserstoffstrom behandelt.

Ausführung der Versuche.

a) Dehydrierung von Fettsäuren.

Die in einem Teil der Versuche als Ausgangsmaterial verwendete Ölsäure „puriss. pro analysi" von Merck hat folgende Kennzahlen:

Verseifungszahl:	200,8%
Fettsäure:	99,8%
Säurezahl:	199,2% (theoretisch 198,75)
Jodzahl:	90,15% (theoretisch 89,93;

A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, S. 184).

Die zunächst bei den Versuchen benutzte Apparatur war folgendermaßen zusammengestellt: Aus einer Hahnbürette tropfte die Ölsäure mit einer Geschwindigkeit von 10—12 Tropfen in der Minute in ein Verbrennungsrohr aus hochschmelzendem Glas von 15 mm lichter Weite, 1100 mm Länge und 650 mm Katalysatorfüllung, das sich in einem schräggestellten Verbrennungsofen mit Gasheizung befand. Am anderen Ende wurde das Katalysat aufgefangen. Die durch den Katalysator geleiteten Gase wurden aus den Druckbomben durch je eine Waschflasche mit Permanganat, Schwefelsäure und Kalilauge und einen Chlorkalzium-Trockenturm geführt. Alle Teile der Apparatur waren gut abgedichtet.

Tabelle I.

Versuchsnummer:	Ausgangsmaterial:	Atmosphäre	Versuchstemperat.:	Katalysator:	Versdauer:	Jodzahl:
6	Ölsäure	H_2	250/260°	B	5 St.	86.16 [1]
7	„	H_2	180/190°	B	5 „	93.49 [2]
8	„	N_2	200°	C	3 „	99.61
9	„	N_2	250°	C	3 „	100.4
10	„	N_2	320°	C	2 1/2 „	103.4
11	„	N_2	300°	C	2 1/2 „	95.48
12	„	N_2	280°	C	2 1/2 „	92.96
13	„	H_2	135°	C	4 „	97.62 [3]
14	„	H_2	135°	C	4 1/2 „	95.46 [4]
15	„	N_2	340°	C	5 „	96.91 [5]
16	„	N_2	380°	C	4 1/2 „	103.0 „
17	„	N_2	420°	C	5 „	112.3 „
18	„	N_2	450°	C	5 „	169.0 „
19	„	N_2	500°	C	3 „	— [6]
20	„	N_2	450°	C	5 „	137.9 [7]
22	„	N_2	200°	C	4 1/2 „	93.86 [8]
23	Katalysat 22	N_2	200°	C	4 „	92.13 [9]
24	Katalysat 23	N_2	200°	C	4 „	93.72
28	Ölsäure	N_2	300°	E	6 „	86.9 [10]
33	Katalysat 8	N_2	300°	C	4 „	84.34 [11]
34	Ölsäure	N_2	300°	E	5 „	82.1 [12]
41	„	N_2	300°	E	6 „	80.96 [11]
44	„	N_2	380°	E	4 „	96.36
45	„	N_2	400°	E	3 1/2 „	92.66
46	„	N_2	380°	E	4 „	99.68
50	„	H_2	300°	J		15.8 [13]

Versuchs-nummer:	Ausgangs-material:	Atmo-sphäre	Versuchs-temperat.:	Katalysator:	Vers. dauer:	Jodzahl:
51	Ölsäure	H_2	300°	J		15.5 [13]
61	„	N_2	250°	J	3 „	— [14]
63	„	N_2	300°	E	5 „	78.59 [15]
64	„	N_2	380°	E	5 „	93.48
65	Katalysat 64	N_2	380°	E	5 „	105.6
69	Ölsäure	N_2	310/320°	K	5 „	55.77 [16]
70	„	N_2	310/320°	K	6 „	80.6 [17]
71	„	N_2+Luft	310°	K	6 1/2 „	70.9 [18]
72	„	Luft	310°	K	7 „	—
73	„	O_2+Luft	300°	K	5 „	— [19]
74	„	O_2+Luft	320°	K	5 „	66.63
75	„	O_2	300°	K	1/2 „	— [20]
77	„	H_2	300°	L	2 3/4 „	67.98 [21]
78	„	H_2	350°	L	3 „	67.28 [21]
79	„	H_2	370°	L	6 1/2 „	93.0 [22]
80	„	N_2	300°	L	6 „	116.0
81	„	N_2	200°	L	4 „	83.17 [23]
82	„	N_2	330°	L	6 „	70.54 [23]
83	„	N_2	340/350°	L	4 „	89.4 [24]
84	„	N_2	350/362°	L	5 „	89.9
85	„	N_2 später H_2	330/340°	L	6 „	81.08 [25]
86	„	N_2	330/340°	L	6 “	67.25 [26]
87	„	H_2	330/340°	L	6 „	63.07
88	Katalysat 80	H_2	330/340°	L	6 „	58.77

1) Harzige Koksabscheidung am Katalysator.

2) Am Katalysator Kohle und harzige Produkte. Das Katalysat riecht ranzig.

3) Wasserstoff nach Beginn der Reaktion abgestellt.

4) dto.

5) Starke Gasentwicklung.

6) Alles vergast. Katalysator besonders stark verkokst und verharzt.

7) Aus 55 ccm Ölsäure entstanden 50 ccm Katalysat mit Wasser und 10 Ltr. brennbares Gas.

8) Hellgelbes Öl.

9) Gelbes Öl.

10) Im Katalysator schmierige Produkte. Katalysat ein helles Öl mit Wasser.

11) Im Katalysator schmierige Produkte. Katalysat erstarrt in der Vorlage.

12) Der Katalysator wurde vor Gebrauch 6 Stunden bei 300° mit Wasserstoff behandelt. Das Katalysat erstarrt in der Vorlage.

13) Der Katalysator wurde vor dem Versuch 2 Stunden bei 300° mit Wasserstoff behandelt. Wasserstoffstrom bei Beginn der Reaktion abgestellt.

14) Katalysator vor Gebrauch 6 Stunden bei 150° im Sauerstoffstrom erhitzt. Gasentwicklung. Katalysat erstarrt.

15) Das Katalysat hat feste Bestandteile.

16) Wasserbildung und feste Bestandteile im Katalysat.

17) Flockiger Niederschlag im Katalysat.

18) Erstarrende Bestandteile und Wasserbildung im Katalysat.

19) Erstarrende Bestandteile im Katalysat.

20) Das Katalysat erstarrt völlig. Der Versuch wurde abgebrochen, da der Katalysator zu glühen begann.

21) Der Katalysator wurde vor Gebrauch 7 Stunden im Wasserstoffstrom auf 300° erhitzt. Das Katalysat ist fest.

22) Gasentwicklung.

23) Wenig feste Bestandteile im Katalysat.

24) Wasserbildung und feste Bestandteile im Katalysat.

25) Nach Ersetzen des Stickstoffstromes durch den Wasserstoffstrom hatte das Katalysat weniger erstarrende Bestandteile.

26) Das Katalysat zeigt feste Bestandteile.

Tabelle II.

Versuchs-nummer:	Ausgangs-material:	Atmo-sphäre	Versuchs-temperat.:	Kataly-sator:	Vers.-dauer:	Jodzahl:
89	Buttersäure	N_2	170/180°	L	5½ Std.	2,97 [1]
90	„	N_2	270°	L	6 „	18,97 [2]
91	„	N_2	330°	L	5½ „	25,0 [3]

1) Schwache Gasentwicklung.
2) Lebhafte Gasentwicklung.
3) Starke Gasentwicklung.

Tabelle III.

Versuchs-nummer:	Ausgangs-material:	Atmo-sphäre	Versuchs-temperat.:	Kataly-sator;	Vers.-dauer:	Jodzahl:
53	Sonnen-blumenöl	H_2	230°	J	5½ Std.	42,31 [4]
54	„	H_2	320°	J	5 „	37,75
56	„	N_2	330°	J	6 „	— [6]
57	„	N_2	330°	J	5 „	44,80 [6]
58	„	N_2	320°	J	6 „	60,92 [7]

4) Festes Katalysat.
5) Teilweise festes Katalysat.
6) Der Katalysator wurde vor Gebrauch 2 Stunden im Sauerstoffstrom bei 150/170° behandelt.

Versuch 112:

Kennzahlen des verwendeten Ölsäure-Butylesters: Jodzahl 70,0, Säurezahl 0,0, Verseifungszahl 218,10, Siedepunkt bei 1/5 mm = 205/215°.

Nach der früheren Versuchsanordnung wurde im Wasserstoffstrom bei 330° Ölsäurebutylester über den Katalysator S geleitet. Das Katalysat (30 ccm) riecht übel und hat eine Jodzahl von 61,16. Versuchsdauer 4 Stunden. Obwohl der Geruch nach Selenwasserstoff zu bemerken war, trat keine Dehydrierung des Esters ein, wie die Jodzahl zeigt.

Versuch 113:

Wiederholung des Versuchs 112. Katalysat 25 ccm. Jodzahl 113,16. Übler Geruch. Versuchsdauer 4 Stunden. Das Katalysat wurde in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Verseifbares: 66,86% Jodzahl: 66,07
Unverseifbares: 10,14% Jodzahl: 145,0.

Ein Teil des Unverseifbaren war leicht flüchtig gewesen und bei der Analyse verloren gegangen.

Versuch 114:

Ölsäurebutylester wurde bei 330° im Wasserstoffstrom über den Katalysator T geleitet. Das Katalysat hat die Jodzahl 91,8 und zeigt teilweise erstarrende Bestandteile.

Versuch 115:

Ölsäurebutylester wurde bei 330° im Stickstoffstrom über den Katalysator T geleitet. Das Katalysat enthält etwas feste Bestandteile. Jodzahl 151,0.

Unverseifbares (teilweise flüchtig): 14,98%
Jodzahl: 109,4
Verseifbares: 60,51%
Jodzahl: 63,85

Die Versuche 116—121 wurden in einem Glaskolben im erhitzten Sandbad vorgenommen. Gemessen wurde jeweils die Temperatur im Kolben, die mit der Sandbadtemperatur um ca. 30—40° differierte.

Versuch 116:

Kennzahlen der verwendeten Stearinsäure puriss. von Merck: Jodzahl: 0,0. Säurezahl: 197,18 (theoret. 197,33). Vers.-Zahl: 0,0.

50 g Stearinsäure wurden mit 70 g Katalysator U, den man nach und nach zugab, versetzt, und in einem 500 ccm fassenden Jenaer Glaskolben im Sandbad 33 Stunden auf 300—340° erhitzt. Das Produkt wurde ausgeäthert, gewaschen, filtriert und im Vakuum destilliert. Bei 3 mm und 117° wurden 15 g eines hellgelben flüssigen Destillates erhalten. Jodzahl 19,31. Säurezahl 6,41. Es hat demnach eine weitgehende Zersetzung stattgefunden.

Versuch 117:

50 g Ölsäurebutylester wurden mit 70 g Katalysator U, den man nach und nach zugab, versetzt und in einem 250 ccm fassenden Jenaer Glaskolben 48 Stunden auf 300 bis 340° erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther ausgezogen, gewaschen, filtriert und destilliert. Bei 3 mm und 185/190° gingen unter Abscheidung von Selen in roter Modifikation 40 g über. Das Destillat hat eine Jodzahl von 107,50 und eine Verseifungszahl von 238,30. Da sich bei der Destillation metallisches Selen ausschied, bestand die Vermutung, daß sich eine organische Selenverbindung gebildet habe und es wurde deshalb das Produkt mit doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler verseift, mit Salzsäure gespalten, gewaschen, filtriert und bei 3 mm Druck und 180—185° destilliert. Ausbeute: 18 g. Säurezahl 193,70. Jodzahl 15,72.

Versuch 118:

50 g Ölsäuremethylester (Jodzahl 85,83) wurden in einem 500 ccm fassenden Jenaer Glaskolben im Sandbad 32 Stunden auf 300—340° erhitzt und nach und nach mit 70 g Katalysator U versetzt. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Äther ausgezogen, gewaschen, filtriert und bei 3 mm und 185—190° destilliert. Unter Abscheidung von rotem Selen gingen 30 g über. Jodzahl 24,65. Es wurde mit doppelt-normaler alkoholischer Kalilauge verseift,

durch Salzsäure die Fettsäure zur Abscheidung gebracht, in Äther aufgenommen, gewaschen, filtriert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Jodzahl 24,31. Säurezahl 194,83.

Versuch 119:

50 g Ölsäure wurden in einem Glaskolben mit 70 g Katalysator U 27 Stunden im Sandbad auf 300—340° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther ausgezogen, gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute: 30 g. Jodzahl 61,44. Säurezahl 186,50.

Versuch 120:

50 g Ölsäurebutylester wurden mit 20 g Katalysator V im Glaskolben 24 Stunden im Sandbad auf 300—340° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde direkt mit alkoholischer Kalilauge verseift, durch Salzsäure die Fettsäure abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute: 10 g. Jodzahl 50,06. Säurezahl 91,96.

Versuch 121:

50 g Ölsäurebutylester wurden mit 70 g Katalysator U im Glaskolben 22 Stunden im Sandbad auf 330° erhitzt. Das Produkt wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und wie im Versuch 120 weiter aufgearbeitet. Jodzahl 20,98. Säurezahl 21,24.

Versuch 122:

Reinste Ölsäure von Merck wurde mit einem Überschuß von absol. Äthylalkohol versetzt. In die homogene Lösung wurden 4—5% Chlorwasserstoffgas eingeleitet, dann 6 Stunden am Rückflußkühler mit Ölbad erhitzt, mit Wasser und Pottasche gut ausgewaschen, in Äther aufgenommen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und im Hochvakuum der Ester destilliert. Kennzahlen des Esters: Siedepunkt bei ½ mm = 186°. Jodzahl 90,85. Säurezahl 0,0. Verseifungszahl 175,90.

1 Mol (310 g) Ölsäureäthylester wurde mit 4 g Katalysator D' unter mechanischem Rühren in einem dreifach tubulierten Kolben im Wasserstoffstrom, der durch Schwefelsäure und einen Chlorkalziumturm geleitet wurde, erwärmt.

Dazu Tabelle IV.

Zeit	zugeführt. Gasstrom	Jodzahl	Säurezahl	Verseifungszahl	Temperatur
2 Std.	H_2	58,58			105°
3 „	H_2	4,07			125°
4 „	H_2	12,87			200°
5 „	H_2	3,40			200°
5½ „	H_2	2,29			250°
6 „	H_2	0,0	17,04	172,95	280°
10 „	H_2	0,0			280°
18 „	N_2	3,66	31,06	173,70	280°
34 „	N_2	3,74	35,59	178,10	280°
49 „	N_2	2,97	56,67	177,50	310°
66 „	N_2	14,37	76,34	89,97	352°

Während des 17 stündigen Erhitzens auf 352° hatte sich in einer der Gasableitung vorgelegten leeren Waschflasche eine Flüssigkeit mit etwas erstarrenden Bestandteilen angesammelt, deren Untersuchung folgende Analysenresultate ergab: Jodzahl 31,73. Säurezahl 59,03. Verseifungszahl 82,47. Außerdem war Vergasung infolge Zersetzung deutlich zu erkennen.

Die nun folgenden Autoklavenversuche wurden gleichmäßig folgendermaßen durchgeführt:

An einen 1500 ccm fassenden Hochdruckrührautoklaven aus V2A-Stahl wurde nach der Füllung die entsprechende Druckbombe (Kohlendioxyd, Stickstoff, Wasserstoff) angeschlossen und zunächst die Luft im Autoklaven verdrängt. Sodann wurde der Druck im Autoklaven aus der Bombe auf die gewünschte Höhe gebracht, der Autoklav angeheizt und das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt. Der Rührer machte pro Minute 40 Umdrehungen. Nach Beendigung der Versuche wurde dann der Katalysator durch Abfiltrieren entfernt und das Filtrat nach den aufgeführten Untersuchungsmethoden analysiert.

Versuch 123:

Füllung des Autoklaven:

700 g Stearinsäure
35 g Katalysator W
48 Atm. CO_2 Anfangsdruck

103 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
339/341° Versuchstemperatur
6 Stunden 25 Minuten Versuchsdauer.

Der Inhalt des Autoklaven wurde mit doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler verseift, nach der Äthermethode in Verseifbares und Unverseifbares getrennt und analysiert.

Verseifbares (fest)	73,46%	Jodzahl	0,0
		Säurezahl	191,82
Unverseifbares (halbfest, schmierig)	21,82%	Jodzahl	19,12

Versuch 124:

Füllung des Autoklaven:

500 g Stearinsäure
100 g Katalysator U
49 Atm. CO_2 Anfangsdruck

117 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
278/303° Versuchstemperatur
18 Stunden Versuchsdauer.

Der Autoklaveninhalt wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares (fest)	52,64%	Jodzahl	8,63	Vers.-Zahl	0,0
Verseifbares (fest)	45,53%	Jodzahl	2,64	Säurezahl	186,4

Versuch 125:

Füllung des Autoklaven:

20 g stearinsaures Natrium (Jodzahl 0,0)
950 ccm Katalysator X
450 g dest. Wasser
50 Atm. Stickstoff-Anfangsdruck

180 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
286/290° Versuchstemperatur
29 Stunden Versuchsdauer.

Das Produkt wurde wie üblich mit alkoholischer Kalilauge verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Verseifbares: (fest) Jodzahl 0,0 Säurezahl 192,0
Unverseifbares (halbfest, schmierig) Jodzahl 4,05 Vers.-Zahl 0,0

Versuch 126:

Füllung des Autoklaven:
20 g stearinsaures Natrium
1000 ccm Katalysator L'
250 g dest. Wasser
50 Atm. Stickstoff Anfangsdruck
212 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
300—305° Versuchstemperatur
23 Stunden Versuchsdauer.

Der Inhalt der Autoklaven wurde mit Salzsäure zersetzt, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, filtriert, der Äther abdestilliert und nach bekannter Methode mit alkoholischer Kalilauge verseift und Verseifbares und Unverseifbares voneinander getrennt.

Verseifbares (fest): Jodzahl 11,88 Säurezahl 201,56
Unverseifbares (flüssig): Jodzahl 8,21 Vers.-Zahl 0,0

Versuch 127:

Der Autoklav wurde wie folgt gefüllt:
20 g stearinsaures Natrium
980 ccm Katalysator X
250 g dest. Wasser
1 Atm. Stickstoff Anfangsdruck
65 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
291/293° durchschnittl. Versuchstemperatur
23½ Stunden Versuchsdauer.

Der Inhalt des Autoklaven wurde verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Verseifbares: Jodzahl 6,27 Säurezahl 207,4
Unverseifbares: Jodzahl 44,46 Vers.-Zahl 0,0
(fast völlig flüssig)

Versuch 128:

Füllung des Autoklaven:

50 g stearinsaures Natrium
1000 ccm Katalysator M'
250 g dest. Wasser
50 Atm. Stickstoff Anfangsdruck

229 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
340/350° Versuchstemperatur
31 Stunden 40 Minuten Versuchsdauer.

Der Inhalt des Autoklaven wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares (flüssig): Jodzahl 5,94
Verseifbares (fest): Jodzahl 5,96 Säurezahl 208,42

Versuch 129:

Füllung des Autoklaven:

20 g stearinsaures Natrium
1000 ccm Katalysator M'
250 g dest. Wasser
50 Atm. Stickstoff Anfangsdruck

227 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
301/303° Versuchstemperatur
39 Stunden 10 Minuten Versuchsdauer

Das Produkt wurde, wie üblich, verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares: zu wenig, um es analysieren zu können.
Verseifbares: Jodzahl 48,56 Säurezahl 199,12
Verseifungszahl 199,22

Versuch 130:

Füllung des Autoklaven:

20 g stearinsaures Natrium
1000 ccm Katalysator M'
250 g dest. Wasser
37 Atm. Stickstoff Anfangsdruck

222 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
300/303° durchschnittl. Versuchstemperatur
44 Stunden 40 Minuten Versuchsdauer.

Der Inhalt des Autoklaven wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Verseifbares: Jodzahl 11,03 Säurezahl 198,12
Verseifungszahl 198,47

Unverseifbares: zu wenig zur Analyse.

Versuch 131:

Füllung des Autoklaven:

30 g laurinsaures Natrium (Jodzahl 0,0)
1000 ccm Katalysator X
200 g dest. Wasser
90 Atm. Stickstoff Anfangsdruck

315 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
278/280° durchschnittl. Versuchstemperatur
16 Stunden Versuchszeit.

Der gesamte Inhalt des Autoklaven wurde unter Erwärmen mit konz. Salzsäure behandelt und der sich bildende Selenwasserstoff in 2 Waschflaschen mit Bleinitrat und Kalilauge geleitet. Hierauf wurde mit Äther ausgezogen, filtriert, der Äther abgedampft und 2 Stunden mit wässriger Kalilauge am Rückflußkühler verseift. Dann wurden Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Verseifbares: Jodzahl 2,12 Säurezahl 280,48
Verseifungszahl 280,80

(theoretische Säurezahl der Laurinsäure = 280,10)

Unverseifbares: Jodzahl 37,43

Versuch 132:

Der verwendete Buttersäurebutylester wurde durch Veresterung von reiner Buttersäure mit Butylalkohol dargestellt und hatte folgende Kennzahlen:

Jodzahl 0,0 Säurezahl 0,0 Verseifungszahl 386,04
(theoret. 386,63)

Füllung des Autoklaven:
1000 g Buttersäurebutylester
100% des dargestellten Katalysators Y
50 Atm. Stickstoff Anfangsdruck
228 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
297/303° durchnittl. Versuchstemperatur
42 Stunden 20 Minuten Versuchsdauer.

Der Autoklaveninhalt wurde, wie üblich, verseift und in Verseifbares und Unverseifbares getrennt. Es wurde nur das Verseifbare weiter untersucht.

Verseifbares: Jodzahl 3,30 Säurezahl 634,10
Verseifungszahl 634,31

Versuch 133:

Nach W. D. Richardsen (derselbe, Chem. Umschau 1925, S. 64) soll die Kokosfettsäure folgende Zusammensetzung haben:

Kaprylsäure:	9,5%
Kaprinsäure:	4,5%
Laurinsäure:	57,5%
Myristinsäure:	18,5%
Palmitinsäure:	7,5%
Stearinsäure:	3,0%
Ölsäure:	5,0%
Linolsäure:	1,0%

Das verwendete Kaliumsalz der Kokosfettsäure hatte eine Jodzahl von 3,10 und wurde wie folgt dargestellt:

Palmin wurde mit 50%iger Kalilauge verseift, durch Zugabe von Salzsäure die Fettsäure abgeschieden, mit Wasser und Pottasche gut ausgewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und mit Kalilauge neutralisiert.

Füllung des Autoklaven:
130 g kokosfettsaures Kalium
100% des Katalysators C' + 60% des Katalysators B'
750 ccm dest. Wasser
81 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck
241 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
320/324° durchschnittl. Versuchstemperatur
17 Stunden 40 Minuten Versuchsdauer.

Es wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und Verseifbares vom Unverseifbaren getrennt. Das Verseifbare wurde unter vermindertem Druck destilliert und ergab 42 g Ausbeute mit folgenden Kennzahlen:

Siedepunkt b. 12 mm: 145/185°. Jodzahl 29,45 Säurezahl 261,23 Verseifungszahl 264,13.

Versuch 134:

Füllung des Autoklaven:

100 g kokosfettsaures Kalium
100% des Katalysators C' + 60% des Katalysators B'
750 ccm dest. Wasser
74 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck
167 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
274/280° durchschnittl. Versuchstemperatur
15 Stunden Versuchsdauer.

Nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde das Verseifbare im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 60 g Jodzahl 0,0 Säurezahl 253,21
Verseifungszahl 254,42

b) Hydrierung von Fettsäureestern zu Alkoholen.

Darstellung des verwendeten Kokosfettsäureäthylesters: Kokosfettsäure aus Palmin wurde mit absol. Äthylalkohol, der ca. 5% Chlorwasserstoff enthielt, in der Wärme verestert, mit Pottasche und Wasser gut ausgewaschen, in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und unter Normaldruck destilliert. Zu den katalytischen Versuchen wurde eine Fraktion mit dem Siedepunkt 250/281° verwendet, die also in der Hauptsache Laurinsäureester enthielt, (theoretischer Siedepunkt 269°). Kennzahlen dieser Fraktion: Jodzahl 3,30; Säurezahl 0,0; Verseifungszahl 250,24.

Versuch 136:

Füllung des Autoklaven:

500 g Kokosfettsäureäthylester
100% des Katalysators B'
90 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck bei 14°

325/335° durchschnittl. Versuchstemperatur
26 Stunden 10 Minuten Versuchsdauer.

Der Autoklaveninhalt wurde filtriert, mit alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler verseift und mit Äther das Unverseifbare abgetrennt.

Unverseifbares: Ausbeute 180 g. Siedepunkt b. 12 mm: 82/179°.
Säurezahl 0,0. Verseifungszahl 0,0. Jodzahl 29,77. Hydroxylzahl: 95,30. Starke Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

Die Bestimmung der Jodzahl wurde bis zu Versuch 136 (inkl.) nach der Methode von Wijs, ab Versuch 138 nach der Methode v. Margosches durchgeführt.

Versuch 138:

Füllung des Autoklaven:

500 g Kokosfettsäureäthylester
50% des Katalysators E'
51 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck bei 18°
87 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
38 Atm. Enddruck bei 20°
251/255° durchschnittl. Versuchstemperatur
7½ Stunden Versuchsdauer.

Der Inhalt des Autoklaven wurde filtriert und zeigte starke Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Aus dem Filtrat schieden sich 2½ ccm Wasser ab. Es wurde mit alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler verseift und nach der Äthermethode Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares: 38 g (15%), Aldehydreaktion, Jodzahl 0,0. Säurezahl 0,0. Verseifungszahl 0,0. Hydrozylzahl 102,25. Nach der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure schäumt das Produkt stark und ist in Wasser klar löslich.

Verseifbares: 220 g (85%) Jodzahl 0,0. Säurezahl 286,98. Verseifungszahl 287,21

Das Unverseifbare wurde mit konz. Bisulfitlösung ausgeschüttelt, die Lösung mit Soda heiß zersetzt, mit

Äther ausgezogen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Ausbeute an Aldehyd: 0,0244 g, außerordentlich kräftige Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

Oxydation einer Probe des Unverseifbaren mit Permanganat in alkalischer Lösung:

5,0343 g des Unverseifbaren wurden mit ca. 15 g Permanganat, das man nach und nach zugab, (bis zur bleibenden Rotfärbung) in alkalischer Lösung (5 g KOH in 200 ccm Wasser) durch achtstündiges Kochen am Rückflußkühler oxydiert und dann Verseifbares und Unverseifbares nach der Äthermethode bestimmt. Es wurden gefunden:

Unverseifbares: 3,0441 g (60,47%)
Verseifbares: 1,7010 g (33,79%) Säurezahl 258,2.
(Säurezahl der Laurinsäure 280,23, Säurezahl der Myristinsäure 245,81).

Versuch 139:

Füllung des Autoklaven:

500 g Kokosfettsäureäthylester
50% des Katalysators E' plus 50% des in Versuch 138 verwendeten und mit Äther gereinigten Katalysators E'
50,5 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck bei 25°
89 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
270/276° durchschnittl. Versuchstemperatur
11 Stunden Versuchsdauer
30 Atm. Enddruck bei 21°.

Der Autoklaveninhalt wurde vom Katalysator abfiltriert. Das Filtrat gab Aldehydreaktion und setzte ca. 3 ccm Wasser ab. Es wurde mit alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler verseift und nach der Äthermethode Unverseifbares und Verseifbares getrennt.

Unverseifbares: 83 g (36%) ganz schwache Aldehydreaktion, Jodzahl 0,0, Säurezahl 0,90, Verseifungszahl 0,98, Hydroxylzahl 51,50.

Verseifbares: 148 g (64%) Jodzahl 0,0, Säurezahl 288,40. Verseifungszahl 288,85.

Versuch 140:

Füllung des Autoklaven:

500 g Kokosfettsäureäthylester
70 g des in Versuch 139 verwendeten und mit Äther gereinigten Katalysators E'
75 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck bei 21°
113 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
230/232° durchschnittl. Versuchstemperatur
11 Stunden Versuchsdauer
54 Atm. Enddruck bei 21°.

Der Inhalt des Autoklaven wurde vom Katalysator abfiltriert. Im Filtrat war kein Wasser sichtbar, auch zeigte es keine Aldehydreaktion. Es wurde mit alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler verseift und nach der Äthermethode Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares: 29,6144 g (11%) Jodzahl 0, Säurezahl 7,30 Hydroxylzahl 145,02, Verseifungszahl 7,33
Verseifbares: 243,4160 g (89%) Jodzahl 0. Säurezahl 284,20 Verseifungszahl 284,90

Versuch 158:

Füllung des Autoklaven:

200 g Kokosfettsäureäthylester
800 g Äthylalkohol
50 g Katalysator H'
100 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck
229 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
229/230° durchschnittl. Versuchstemperatur
9 Stunden Versuchsdauer
47 Atm. Enddruck bei 18°.

Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit 200 g Kaliumhydroxyd 3 Stunden am Rückflußkühler verseift, sodann nach der Äthermethode Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares: 1 g Hydroxylzahl 133,11. Schäumt stark nach der Sulfonierung. Ca. 100 g des Unverseifbaren, das starke Aldehydreaktion gab, siedeten bei 75/100° weg, übrig blieb nur das 1 g.

Die Werte der Säure- und Verseifungszahl der alkoholischen Lösung des Esters vor und nach dem Versuch ergaben keine nennenswerte Differenz.

Ester plus Alkohol:	Säurezahl:	Verseifungszahl:
vor dem Versuch	0,0	47,71
nach dem Versuch	0,0	46,71

Versuch 160:

Füllung des Autoklaven:

500 g Kokosfettsäureäthylester
50 g Katalysator J'
103 Atm. Wasserstoff Anfangsdruck bei 19°
158 Atm. Höchstdruck während des Versuchs
230/237° durchschnittl. Versuchstemperatur
9 Stunden 20 Minuten Versuchsdauer
76,5 Atm. Enddruck bei 18°.

Der Autoklaveninhalt wurde filtriert. Es zeigte sich keine Aldehydreaktion. Mit alkoholischer Kalilauge wurde dann am Rückflußkühler 1½ Stunden verseift und nach der Äthermethode in Verseifbares und Unverseifbares getrennt.

Unverseifbares: 9 g (ca. 3%), keine Aldehydreaktion. Jodzahl 0,0, Säurezahl 6,47, Verseifungszahl 6,49, Esterzahl 0,02, Hydroxylzahl 221,01.

Verseifbares: 300 g (ca. 97%) Jodzahl 3,28, Säurezahl 267,54, Verseifungszahl 268,05.

Das Verhalten von Laurinalkohol mit und ohne Katalysator bei höherer Temperatur.

In einem Bombenofen mit 2 Bombenrohren wurden gleichzeitig je ein mit 40 g Laurinalkohol gefülltes zugeschmolzenes Quarzrohr mit 4 g Katalysator und eines ohne Katalysator 8 Stunden auf höhere Temperatur erhitzt.

Der verwendete Alkohol war reiner Laurinalkohol der Firma Schimmel & Co. mit den Kennzahlen:

Jodzahl	0,0
Säurezahl:	3,01
Verseifungszahl	3,27
Esterzahl	0,16
Hydroxylzahl:	310,23 (theoret. 301,65)

Tabelle V.

Versuchs-nummer:	Katalysator:	Temperatur:	Hydroxylzahl:	Jodzahl:
152	E'	260°	291,8	1,79[1])
152	ohne	260°	307,0	0,0
153	E'	280°	171,52	2,93[2])
153	ohne	280°	306,15	3,13
154	E'	300°	149,72	2,82[3])
154	ohne	300°	305,21	2,75

1) Gasentwicklung.
2) Starke Gasentwicklung.
3) Sehr große Gasentwicklung.

Analytische Methoden.

Bistimmung von Verseifbarem und Unverseifbarem durch Trennung nach der Äthermethode.

Ausführung der Bestimmung:

Die Substanz wird mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge 1½—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser und äthert 3—4 Mal aus. Im Äther befindet sich das Unverseifbare. Die wässrige Seifenlösung wird mit Salzsäure zersetzt und mit Äther sorgfältig ausgezogen. Dieser Ätherauszug enthält das Verseifbare. Die Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, filtriert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert, die Substanz im Trockenschrank bei 100° ½ Stunde getrocknet und dann gewogen.

Bestimmung der Säurezahl.

(Im Prinzip nach den einheitlichen Untersuchungsmethoden der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung e.V. Berlin.)

Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramm KOH zur Neutralisation der in 1g Substanz enthaltenen freien Säuren verbraucht werden.

Ausführung der Bestimmung:

Ca. 3 g Substanz werden in 50 ccm genau neutralisiertem Alkohol gelöst und mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer KOH bis zur Neutralisation titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Zur Kontrolle der Lösung ist ein Blindversuch ohne Substanz auszuführen.

Berechnung der Säurezahl.

Säurezahl = verbrauchte ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. KOH · Gehalt an $\frac{\text{KOH } (28{,}055)}{\text{Einwage.}}$

Bestimmung der Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Milligramm KOH zur Verseifung von 1 g Substanz nötig sind.

Ausführung der Bestimmung:

Etwa 2 g Substanz werden mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer KOH 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht und der Überschuß an Alkalihydroxyd mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Ein Blindversuch ohne Substanz ist auszuführen.

Die Berechnung der Verseifungszahl ist der der Säure analog.

Die Esterzahl.

Die Esterzahl gibt an, wieviel Milligramm KOH zur Verseifung der in 1 g Substanz enthaltenen Fettsäureester nötig sind. Sie ist gleich der Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.

Die Hydroxylzahl.

Die Hydroxylzahl gibt an, wieviel Milligramm KOH erforderlich sind, um die Essigsäure zu binden, die in der aus einem Gramm Substanz erhaltenen Menge Acetylprodukt enthalten ist. Sie ist ein Maß für den Gehalt an freien alkoholischen Hydroxylgruppen.

Im Prinzip verestert man die freien alkoholischen Hydroxylgruppen durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid, zerlegt das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser, entfernt die freie Essigsäure und bestimmt in dem acetylierten Produkt die Menge der gebundenen Essigsäure.

Ausführung der Bestimmung nach W. Normann.
(Private Mitteilung.)

1,5—2 g Substanz werden mit der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid (frisch dest., Fraktion 137,5—139,5°), in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler unter Zugabe von wenig Bimssteinpulver ½—1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten spült man ca. 100 ccm dest. Wasser durch den Kühler in den Kolben und erhitzt ½ Stunde zu lebhaftem Sieden, um überschüssiges Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Nach dem Erkalten spült man den Kühler zunächst mit etwas Benzol durch, um evtl. in den Kühler gelangtes Acetylprodukt in den Kolben zurückzubringen und wäscht noch zweimal mit je ca. 25 ccm dest. Wasser nach. Nach vergleichenden Versuchen genügt bei der Acetylierung von Alkoholen das einmalige Auskochen mit Wasser vollkommen. Man zieht nun mit der Pipette das Säurewasser vorsichtig ab, nimmt in Äthylalkohol auf und neutralisiert mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer KOH auf Phenolphthalein neutral. Sodann versetzt man mit weiteren 25 ccm $\frac{n}{2}$ KOH und verseift 10—15 Minuten am Rückflußkühler. Der Kühler wird mit etwas dest. Wasser durchgespült und die überschüssige Lauge so rasch als möglich mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert.

Berechnung der Hydroxylzahl.

$$\text{Hydroxylzahl} = \frac{\text{verbr. ccm } \frac{n}{2} \text{ alk. KOH} \cdot \text{Gehalt d. Lauge } (28{,}055)}{\text{Einwage,}} \text{ abzüglich einer evtl. Esterzahl.}$$

Bestimmung der Jodzahl.

Die Jodzahl gibt an, wieviel Halogen, berechnet als Prozente Jod, eine Substanz anzulagern vermag.

Ungesättigte aliphatische Verbindungen gehen mit Halogenen sehr leicht eine Verbindung ein, indem sich an jede Doppelbindung ein Mol Halogen anlagert. Zur quantitativen Durchführung der Anlagerung unter Vermeidung gleichzeitiger Substitution eignen sich Verbindungen der Halogene untereinander, so z. B. die Wijs'sche Chlorjodlösung in Eisessig. Als Schnellmethode eignet sich die Methode nach Margosches, die eine Lösung von Jod in Alkohol verwendet.

Bestimmung der Jodzahl nach Wijs.

(A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Verlag von Julius Springer, Berlin.)

Erforderliche Lösungen: $\frac{n}{5}$ Wijs'sche Chlorjodlösung in Eisessig
$\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung
1%ige Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung:

0,1—0,2 g Substanz werden in einem Kölbchen von 250 ccm Inhalt in etwa 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform gelöst und 25 ccm Jodlösung zufließen lassen. Die Menge der Jodlösung ist so zu bemessen, daß mindestens die Hälfte des Halogens unverbraucht bleibt. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt, bei dem in ein gleichgroßes Kölbchen dieselbe Menge Jodlösung und dieselbe Menge Lösungsmittel eingebracht werden. Die Kölbchen werden zur Vermischung des Inhalts vorsichtig umgeschwenkt und $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit setzt man 20 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und ca. 150 ccm dest. Wasser zu und titriert mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück. Als Indikator dient 1%ige Stärkelösung. Der Blindversuch wird in gleicher Weise behandelt.

Berechnung der Jodzahl.

$$\text{Jodzahl} = \frac{\text{verbr. ccm } \frac{n}{5}\text{-Jodlösung} \cdot \text{Gehalt an Jod } (25{,}384)}{\text{Einwage.}}$$

Bestimmung der Jodzahl nach Margosches.

(Margosches, „Die Jodzahlschnellmethode, Stuttgart 1927.)

Erforderliche Lösungen: $\frac{n}{5}$ alkoholische Jodlösung
$\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung
1%ige Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung:

Die Einwage (0,10—0,12 g) wird in einem Jodkolben von 300 ccm Fassungsvermögen mit eingeschliffenem Stopfen in 100 ccm absol. Alkohol durch schwaches Er-

wärmen gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man 25 ccm $\frac{n}{5}$ alkoholische Jodlösung zu und fügt 200 ccm dest. Wasser, anfangs langsam, dann schneller hinzu. Sodann schließt man sofort den Jodkolben und schwenkt ihn einmal um. Man läßt die Lösung nach der Stoppuhr genau $4\frac{1}{2}$ Minuten stehen und titriert dann das unverbrauchte Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück. Als Indicator dient 1%ige Stärkelösung. Gleichzeitig ist natürlich auch ein Blindversuch auszuführen.

Berechnung der Jodzahl.

$$\text{Jodzahl} = \frac{\text{verbr. ccm } \frac{n}{5} \text{ Jodlösung} \cdot \text{Gehalt an Jod } (25{,}384)}{\text{Einwage.}}$$

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Geheimrat M. Busch, Herrn Direktor B. Wolf sowie Herrn Chefchemiker Dr. ing. H. Bertsch für die liebenswürdige Unterstützung meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Als Sohn des Großkaufmanns Robert Prückner am 27. Januar 1905 in Hof a. S. geboren, bin ich bayerischer Staatsangehöriger und besuchte nach Absolvierung des hum. Gymnasiums in Hof 8 Semester die Universität Erlangen. Nach Ablegung des 2. Verbandsexamens trat ich im Juni 1928 in die Dienste der Chem. Fabrik H. Th. Böhme A.G., Chemnitz, in deren wissenschaftlichem Laboratorium ich vorliegende Arbeit anfertigte. Gleichzeitig war ich noch 2 Semester an der Universität Leipzig immatrikuliert.